

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-003929

(43)Date of publication of application : 06.01.1998

---

(51)Int.Cl. H01M 4/86

---

(21)Application number : 09-067132

(71)Applicant : DEGUSSA AG

(22)Date of filing : 21.03.1997

(72)Inventor : FISCHER ANDREAS  
WENDT HARTMUT  
ZUBER RALF DR

---

(30)Priority

Priority number : 96 19611510 Priority date : 23.03.1996 Priority country : DE

---

(54) GAS DIFFUSING ELECTRODE FOR MEMBRANE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide essentially improved output data for the air operation via the optimum contact of three phases of catalyst/electrolyte/gas by setting the total porosity of an electrode to the specific % range.

SOLUTION: For the manufacture of an electrode-membrane unit, a coating dispersion liquid constituted of a Pt/C-catalyst (Pt: 30%) of 3.1wt.%, a 5%- ionomer solution of 30.9wt.% containing isopropanol of 90wt.% and water of 10wt.% glyceline of 37.2wt.%, water of 24.8wt.%, tetrabutyl ammonium hydroxide of 2.5wt.%, and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> of 1.5wt.% is heated to 150°C, and it is sprayed on a Nafion membrane loaded with sodium ions. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> is converted into recoil protons and decomposed in sulfuric acid of 1N. The total porosity of this electrode is set to 65% in the range of 40-75%.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 04.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3929

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86			H 0 1 M 4/86	M

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-67132	(71) 出願人	590002378 デグッサ アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスフラウエンストラッセ 9
(22) 出願日	平成9年(1997) 3月21日	(72) 発明者	アンドレアス フィッシャー ドイツ連邦共和国 フランクフルト ミュ ールハイマー シュトラッセ 17
(31) 優先権主張番号	1 9 6 1 1 5 1 0 . 8	(72) 発明者	ハルトムート ヴェント ドイツ連邦共和国 ディーブルク フォル ストハウスシュトラッセ 33
(32) 優先日	1996年3月23日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜燃料電池用のガス拡散電極およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 膜燃料電池用のガス拡散電極。

【解決手段】 膜燃料電池用の多孔性のガス拡散電極は、陽子誘導性ポリマー中に分散されている微粒状の電気触媒を含有する陽子誘導性ポリマー膜の上に電気触媒からなる分散液および細孔形成剤で被覆し、被膜を乾燥させ、かつ反跳陽子化させることによって製造される。

【効果】 本発明による膜燃料電池用のガス拡散電極は、触媒／電解質／ガスの三相の最適化された接触によって、空気運転の場合に本質的に改善された出力データを示す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン誘導性ポリマー中に分散されている微粒状の電気触媒からなるプロトン誘導性ポリマー膜上の膜燃料電池用のガス拡散電極において、電極が、40%を上回り75%を下回る全細孔度を有することを特徴とする、ガス拡散電極。

【請求項2】 電極が、Pt 0.01~4mg/cm<sup>2</sup>の範囲内の白金濃度を有する、請求項1に記載のガス拡散電極。

【請求項3】 電極が、5~100μmの範囲内の厚さを有する、請求項1または2に記載のガス拡散電極。

【請求項4】 イオン誘導性ポリマーの溶液中で微粒状の電気触媒からなる分散液および少なくとも1つの細孔形成剤で膜を被覆し、この場合、ポリマー膜は、非アジド性の温度安定性の変性剤中に存在し、かつ被覆の間に130~170℃の範囲内の温度に昇温されており、被膜を乾燥させ、かつ酸の中で膜および被膜を反跳陽子化させることによって、イオン誘導性ポリマー膜上の膜燃料電池用の多孔性のガス拡散電極を製造するための方法において、細孔形成剤を、平均粒度0.1~10μmを有する微粒状の形で存在させていることを特徴とする、ガス拡散電極の製造法。

【請求項5】 細孔形成剤を酸の中に溶解する、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 細孔形成剤が50~170℃の温度範囲内で熱分解可能である、請求項4に記載の方法。

【請求項7】 細孔形成剤が170~210℃の温度範囲内で熱分解可能であり、かつ電極被膜を、反跳陽子化の前に5分までの時間で、210℃までの温度に昇温する、請求項4に記載の方法。

【請求項8】 被覆分散液中の可溶性のイオノマーと細孔形成剤との質量比を、0.01:1~10:1、有利に1:1~1:2の範囲内で選択する、請求項4に記載の方法。

【請求項9】 細孔形成剤として、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩を使用する、請求項5に記載の方法。

【請求項10】 細孔形成剤として、炭酸アンモニウムを使用する、請求項6に記載の方法。

【請求項11】 細孔形成剤として、蓚酸アンモニウムを使用する、請求項7に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン誘導性のポリマー膜状の膜燃料電池用の多孔性のガス拡散電極並びに該ガス拡散電極の製造のための方法に関する。燃料電池用のガス拡散電極の使用は、久しい以前から公知技術水準である。膜燃料電池のためには、導電性の炭素担体上の白金もしくは白金合金触媒を基礎とする電気触媒を使用して、前記の電極の製造のための多数の方法が開発

された。

【0002】触媒／電解質／ガスの三相の接触の最適化は、イオン誘導性の膜を有する膜燃料電池を電解質として製造するような固体電解質系の場合に、特に困難であることが判明した。酸性燃料電池（例えば、磷酸燃料電池）中で使用するための従来のガス拡散電極は、一般に、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびガス分配構造体の上に塗布されている白金処理されたカーボンブラックからなる電気触媒からなる混合物から製造される。熱処理過程後に、多孔性で、表面積が大きくかつ部分的に親水性で、部分的に疎水性の電極の構造が得られ、この構造が、液状電解質を有する燃料電池中での運転の場合に、電解質によって同時に良好に湿潤する際に、電気化学的に活性の中心への作業ガスの良好な侵入を可能にする。電極の深部の中への液状電解質の侵入は、前記の電気化学的に活性の中心の十分に多くの数を開通させる。

【0003】膜燃料電池は、燃料電池の陰極もしくは陽極として両側に載置されたガス拡散電極を有する、以下で略してイオノマーと称されるイオン誘導性ポリマーからなる膜からなる。陰極および陽極は、陽極には燃料、通常、水素の酸化および陰極には酸素の還元促進のための適当な微粒状の電気触媒を含有している。膜を介する電流の伝導は、陽子の運搬によって行われる。

【0004】電気触媒の触媒活性成分としては、有利に元素の周期律表のVB族、VIB族、VII族およびIB族の1つまたはそれ以上の金属で更に合金されていてもよい白金が使用される。触媒活性合金粒子の最適粒度は、2~10nmの範囲内である。燃料電池の電極中での使用のために、触媒活性成分は、担体触媒として使用され、即ち、合金粒子は、微粒状の導電性の炭素材料、例えばカーボンブラックの上に析出し、かつ前記の形で電極の中に混入される。しかしながらまた、合金粒子を担体なしに電極材料の中に直接導入する方法もある。

【0005】膜燃料電池の場合、電極の深部の中への電解質の侵入は、容易に可能というのではない。いわゆる三相帯域は、特別な事前の措置を講じることなく、膜と電極との間の接触面の領域を制限したままである。

【0006】米国特許第4876115号明細書の記載から、通常、液状の電極系中で使用されるような市販のガス拡散電極の変性のための方法は公知である。前記の電極は、電極の湿潤性質を調節し、かつ同時に電極層の細孔度を安定させる高分子量のPTFEからなる疎水性粒子を結合剤として含有している。触媒／電解質／ガスの三相の接触を改善するために、予め完成された電極は、陽子誘導性材料の溶液で、噴霧によって浸漬され、かつ次に、噴霧された側と陽子誘導性膜とが接触させられる。電極の細孔度は、電気触媒および疎水性PTFEの粒子の間の間隙によってのみ形成されている。

【0007】電極が、陽子誘導性材料としてのイオノマーで浸漬されている場合には、前記の前処理によって、電極の深部の約 $10\mu\text{m}$ だけが、電解質によって到達される。このことによって、電気触媒の大部分は、一般に $100\sim 200\mu\text{m}$ の厚さの電極中で、電気化学的に使用されないままである。前記の電極を用いた場合、Pt $0.35\sim 0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の面積濃度で、Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$ の面積濃度を有する従来の電極と同様の出力データが達成できる。確かに、最大濃度は、担体触媒の使用の際に、僅か約 $10\mu\text{m}$ の厚さの電気化学的に使用可能な層厚により、Pt約 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ の値に制限されている。このことにより、触媒に接しての面積濃度の増大による出力増大は、僅かな範囲内でのみ可能である。このことは、今日の知識の水準により、例えば直接メタノール燃料電池(Direkt-Methanol-Brennstoffzelle)の場合に必要とされているようなPt $4\text{mg}/\text{cm}^2$ およびそれ以上の触媒濃度を必要とするような電極を使用させない。電気化学的に使用可能なより高い濃度を有するこの種の電極の製造のためには、担体不含の触媒に変えなければならない。

【0008】S. Escribano 他(Editions de l'Ecole Polytechnique de Montreal, 1995年、第135~143頁)によって、溶解されたイオノマー、電気触媒およびPTFEからなる分散液を昇温された膜の上へ噴霧することによる膜燃料電池用の電極の製造が記載されている。電極は、僅か数マイクロメートルの厚さであり、かつ約 $50\text{nm}$ の孔径を有する細孔を有している。電極層の上に、最終的に、ガス分配構造体は、熱時にプレスされる。この場合、温度は、PTFE粒子を焼結させるために、ほぼPTFEの融点( $320\sim 360^\circ\text{C}$ )が使用される。前記の電極の場合、PTFEは、結合剤および疎水性化剤として使用される。

【0009】米国特許第5211984号明細書の記載によれば、結合剤および疎水性化剤としてのPTFEを不要にし、かつ触媒およびイオノマーのみからなる非自己支持電極が意図されている。これについては、変法において、溶解されたイオノマーおよび白金処理されたカーボンブラックからなる懸濁液がPTFE担体上に塗布され、乾燥され、かつ予備成形された電極がPTFE担体と一緒に膜の上にプレスされている。引き続き、PRFE担体を、残分を残さずに取り出すことができる。約 $10\mu\text{m}$ の厚さの電極は、熱プレス工程後に極めて良好に膜の上に付着している。

【0010】こうして製造された電極は、イオノマーおよび電気触媒からなる気密層からなっている。また、電極層は、本質的に、細孔およびまた疎水性添加物を含有していない。従って、この電極層は、 $10\mu\text{m}$ の最大の厚さに制限されている。前記の最大層厚は、更に、触媒粒子への酸素の十分に良好な運搬を、イオノマーによる拡散によって保証している。有利に、 $5\mu\text{m}$ 未満の層厚

を得ようと努力されている。また、前記の電極は、Pt $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ 未満の面積濃度で、Pt $4\text{mg}/\text{cm}^2$ の濃度を有する従来の電極と同様の出力データを達成している。確かに、前記の電極の場合も、担体触媒の使用の際には、面積濃度が、僅かな層厚により本質的に増大させることができないので、ほとんど出力の増大を達成できない。

【0011】イオノマーのポリマー膜は、アジ化物の陽子誘導性 $\text{H}^+$ 形でかまたは陽子と一価のイオン、例えば $\text{Na}^+$ および $\text{K}^+$ との交換後に非アジ化物の $\text{Na}^+$ 形または $\text{K}^+$ 形で存在することができる。ポリマー膜の非アジ化物の形は、通常、温度負荷に対して、ポリマー膜のアジ化物の形よりも安定性である。従って、電極層の塗布のために、膜は、有利に膜の $\text{Na}^+$ 形で使用され、同様に、溶液中に存在するイオノマーは、電極層のために使用される。電極製造の最終処理段階では、ポリマー材料は、いわゆる反跳陽子化によって再度アジ化物の陽子誘導性の形に変えられる。このことは、通常、電極/膜/電極からなるユニット(EMEユニット)の硫酸中での処理によって行われる。

【0012】米国特許第5211984号明細書の記載によれば、触媒およびイオノマー溶液からなる電極層の製造のために使用された懸濁液中の溶解したイオノマーが、熱可塑性の形で存在している場合には、電極層の強度を更に改善することができる。熱可塑性の形は、イオノマーの陽子誘導性の形と例えばテトラブチルアンモニウム陽イオンとのイオン交換によって得られる。

【0013】米国特許第4469579号明細書には、塩化ナトリウム電解質電池中での使用のための固体電解質膜上の多孔性の電極の製造が記載されている。この電極は、イオノマーの溶液中の電気触媒の分散液を用いる膜の噴霧によって製造され、この場合、分散液は、電気分解の際に形成されるガスの運搬のための細孔を製造するために、細孔形成剤を含有していることができる。細孔形成剤は、溶剤の除去後、即ち、電極の乾燥後に、前記電極から溶出される。

【0014】細孔形成剤としては、 $0.025\text{mm}\sim 3\text{mm}$ の間の粒度を有する種々の元素の酸化物、水酸化物、硝酸塩または炭化物が提案されている。有利に、 $50\text{mm}$ までの長さを有する繊維状の細孔形成剤が使用される。有利な細孔形成剤は、乾燥後に、苛性ソーダ溶液を用いて電極から溶出される酸化亜鉛である。

【0015】ドイツ連邦共和国特許出願公開第1546701号明細書(米国特許第3385780号明細書に相応する)には、燃料電池用の多孔性電極を製造するための方法が開示されている。前記の方法によれば、微粒状の電気触媒は、第一の混合物の製造のために、疎水性ポリマーおよび充填剤と十分に混合されている。第二の混合物は、電気触媒なしに製造されている。2つの混合物は、2つの別個の層中で、プレス機の中に導入され、

かつ次に350～840バールの圧力でプレスされている。

【0016】引き続き、充填剤が除去され、その結果、1つの多孔性の成形体が生じる。充填剤もしくは細孔形成剤とは、熱分解可能な材料または強塩基で除去できるような材料のことである。蔞酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、珪藻土、アルミナおよび炭酸カリウムが挙げられる。撥水性ポリマーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレンが使用される。

【0017】ドイツ連邦共和国特許出願公開第1546701号明細書は、電極の意図された細孔度について記載しているものではない。しかしながら、高いプレス圧により、電極材料自体が極めてコンパクトであり、かつ該電極材料の細孔度が、充填剤によって生じさせられた細孔からのみ構成されていることになる。

【0018】欧州特許第0622861A1号明細書には、同様に膜電極構造体が記載されている。電極の製造のために、いわゆるインキが、イソプロパノール50%、メタノール25%および水、1-メトキシ、2-プロパノール20%中の5%のイオノマー溶液およびPt/C-触媒（バルカンカーボンブラック状の20重量%のPt）から製造されている。このインキは、スクリーン印刷法を用いてポリマー膜の上に塗布される。引き続き、電極被覆および膜は、127℃で、20.7バールの圧力で互いにプレスされる。前記の特許明細書の記載には、電極被覆が多孔性でなければならないことが記載されている。0.01～50μm、有利に0.1～30μmの平均孔径および10～99%、有利に10～60%の細孔度が記載されている。しかしながら、当業者には、前記の細孔度が開示された方法を用いた場合に決して実現できないことは明らかである。このことは、孔径並びに細孔度にも当てはまる。

【0019】燃料電池の出力データは、選択された酸化剤に、極めて著しく左右される。最大値は、純粋な酸素の使用の際に達成される。空気の使用の際には、出力データは明らかに低下している。

【0020】本発明の対象であるポリマー電解質燃料電池は、主として、車両の中の電流供与体として使用されることになる。この場合、燃料電池を空気を用いて運転しようと意図されている。従って、空気運転のためのガス拡散電極の最適化は、自動車の中のエネルギー供与体としての燃料電池を成功裡に使用するために決定的に重要である。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、触媒／電解質／ガスの三相の最適化された接触によって、空気運転の場合に本質的に改善された出力データを示す膜燃料電池用のガス拡散電極を記載することである。更に、前記ガス拡散電極の製造のための方法が記載されている。

【0022】

【課題を解決するための手段】前記課題は、陽子誘導性ポリマー中に分散されている微粒状の電気触媒を含有する陽子誘導性ポリマー膜の上の膜燃料電池用の多孔性のガス拡散電極によって解決される。この電極は、電極が40～75%の範囲内での細孔度を有することによって特徴付けられる。

【0023】

【発明の実施の形態】陽子誘導性ポリマー膜は、有利に、ペルフルオロ炭素とも呼称されるフルオロ炭素-ビニルエーテルコポリマーからなる。この種の膜は、例えば商品名 Nafion（登録商標）でデュポン社（E. I. duPont）によって販売されている。

【0024】電極は、陰極並びに陽極として適している。微粒状の電気触媒としては、燃料電池の領域で公知の全ての触媒が、担体触媒または担体不含の触媒として使用できる。担体触媒の場合、通常、微粒状のカーボンブラックがグラファイト処理されているかまたはグラファイト処理されていない形で担体として使用されている。触媒活性成分としては、例えばコバルト、クロム、タングステン、モリブデン、鉄、銅、ニッケルおよびルテニウムのような他の金属で合金されていてもよいような白金が使用される。有利な合金は、例えばカーボンブラック上に2～10nmの範囲内の粒度で析出されている白金／コバルト／クロムである。

【0025】電極は、5～100μmの範囲内の層厚を有していてもよい。5μmの厚さを下回る場合、電極は、その高い細孔度により、ますますまとまりをなくしていく。100μmの厚さの上回る場合、高い細孔度にも関わらず、層の電気化学的使用可能性は減少する。

【0026】自由に使用できるようになる大きな層厚範囲は、Pt 0.01～4mg/cm<sup>2</sup>の電気触媒の面積濃度を可能にする。前記の目的のために、触媒の全重量に対して白金5～40重量%を有する担持された電気触媒を使用することができる。層のイオノマーと、該層中に分散された微粒状の電気触媒との間の重量比は、1：1～1：10の間で選択することができる。有利に、重量比は、1：1.5～1：5の間である。電極の全重量におけるイオノマーの含量が多すぎる場合には、ガスのための触媒粒子の接近し易さは損なわれる。これとは異なり、少なすぎるイオノマー含量は、イオノマー材料の中への触媒粒子の不十分な結び付きを生じる。

【0027】本発明によるガス拡散電極の製造のために、微粒状の電気触媒からなる被覆分散液は、イオン誘導性ポリマーの溶液中で調製され、かつ被覆すべきポリマー膜の上に噴霧される。

【0028】前記の目的のために、イオン誘導性ポリマー膜は、非アジド化合物の温度安定性の変性物中で使用され、かつ噴霧被覆の間に、130～170℃の範囲内の温度に昇温される。電気触媒とともに、被覆分散液は、

細孔形成剤または0.1～10 $\mu$ mの範囲内の平均粒度を有する種々の細孔形成剤の混合物が添加される。電極被膜の乾燥後に、電極／膜／電極からなる配置のイオノマー材料は、酸、通常1Nの硫酸を用いる処理によって、陽子誘導性の形に変えられる。

【0029】細孔形成剤とは、イオノマー材料の必要とされる反跳陽子化の際に酸によって溶解される物質であってもよい。前記の種類の有利な細孔形成剤は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の炭酸塩および重炭酸塩である。また、このためには、130～170℃の選択された被覆温度の場合に熱分解するような物質を使用することもできる。50～170℃の間の分解温度を有する物質は、このために適している。この場合、例えば炭酸アンモニウムまたは重炭酸アンモニウムであってもよい。

【0030】もう1つの方法は、被覆温度を上回る温度の際にようやく分解する細孔形成剤を使用することにある。この種の物質は、例えば180℃でようやく熱分解する炭酸アンモニウムである。従って、この種の細孔形成剤の使用の場合、EMEユニット（電極／膜／電極）は、反跳陽子化の前に、短時間、最大210℃までの温度に昇温される。EMEユニットのイオノマー材料は、180℃を上回る温度で材料を持続的に負荷すること、が電気化学的目的のために役に立たなくなるにもかかわらず、約10分間までの短時間の負荷の際に、損なわれることなく、前記の最大温度に耐えることが判明した。

【0031】細孔形成剤は、分散液に部分的に可溶性であってもよい。電極被膜の乾燥の際に、溶解された含量は再度晶出し、この場合、細孔形成剤の溶解しなかった含量は、種晶として使用することができる。

【0032】この方法は、陽極並びに陰極の製造に適している。

【0033】ガス拡散電極のための記載された製造法は、電極層中に2モードの細孔分布を生じる。従って、40～75%の全細孔度は、0.5 $\mu$ mまでの平均直径を有する小さな細孔および1～20 $\mu$ mの平均直径を有する大きな細孔から構成されている。小さい細孔は、熱い膜の上への被覆分散液の噴霧後の溶剤の蒸発の際に形成される。大きな細孔は、細孔形成剤の分解または溶出の際に生じる。従って、細孔の平均直径は、使用された細孔形成剤の粒度によって影響を及ぼされることがある。

【0034】2モードの細孔分布は、電極層中での物質運搬の改善を生じる。巨大孔を通して、反応ガスは、迅速に電極層の深部の中へ達し、かつ形成された反応水を導出することができる。この後、小さい細孔は、イオン誘導性ポリマー中で触媒粒子までの運搬を担っている。この場合に進行する区間は、短いものであり、その結果、小さな細孔中での緩慢にされた運搬は、電極の能力

を本質的には損なわない。従来の被覆と比べて電極層中での運搬の明らかな改善は、40%を上回る全細孔度の場合にようやく観察される。反応媒体を用いる電気触媒の供給は、細孔度の増大とともに増大する。細孔度の増大とともに、確かに、被覆中での得られる電気触媒およびイオノマーの量は減少する。これにより、細孔度の増大とともに、イオノマーへの触媒の結び付き並びに被覆のイオン伝導性が劣ったものになり、その結果、75%を上回る細孔度の場合、電極層の出力データは、再度劣ったものになる。

【0035】被覆分散液の製造のためには、適当な溶剤中のアジ化物の陽子誘導性イオノマーの溶液が使用される。この種の溶液は、市販により入手可能である。この場合、9：1の重量比でのイソプロパノールおよび水からなる混合物中のイオノマー5重量%を含有する溶液である。前記溶液中には、電気触媒および細孔形成剤が分散されている。細孔形成剤は、0.1～10 $\mu$ mの粒度を有している。粘度および蒸発速度の調節のためには、分散液に他の助剤を添加することができる。例えばグリセリンが、このために適している。また、電極イオノマーの熱可塑性および熱安定性を向上させることができるテトラブチルアンモニウムヒドロキシドの添加も有利である。テトラブチルアンモニウムヒドロキシドは、最後の成分として被覆分散液に添加される。

【0036】電極を有する膜の被覆のためには、この膜は、約130～170℃に昇温され、かつ分散液を噴霧される。昇温された膜の上への分散液の噴霧によって、溶剤は、強制的に蒸発させられ、かつ電極層は乾燥させられる。被覆の間の温度で早くも分解する細孔形成剤が使用される場合には、乾燥後に、細孔形成は終了させられる。さもなければ、当業者によって溶剤および膜温度の選択によって、約15～25%の間の狭い範囲で変動させることができるようなある一定の初期細孔度だけを有する電極層が得られる。細孔形成は、前記の場合、硫酸中でのEMEユニットの反跳陽子化の間の細孔形成剤の溶出によってかしくは最大210℃の温度までの、乾燥に引き続く昇温によって終了させられる。

【0037】使用された細孔形成剤対イオノマーの重量比に応じて、電極層の細孔度は、75%にまで増大させることができる。細孔形成剤／イオノマーの重量比は、0.10：1～10：1の範囲内で変動することができる。細孔形成剤の含量が少なすぎる場合、完成電極の細孔度は、その初期細孔度に比べて、非本質的にのみ増大している。10：1を上回る細孔形成剤／イオノマーの重量比は、欠陥のある電極を生じる。有利に、1：1の重量比が使用される。

【0038】熱噴霧法（昇温された膜の上への分散液の噴霧）の場合の電極分散液の塗布は、適当な粘度および固体含量（電気触媒および細孔形成剤）で、厚さ100 $\mu$ m未満の良好に付着している電極層を生じ、かつ反跳

陽子化後に定義された細孔度を生じる。

【0039】電極の細孔度は、比重びんにより、真空中でのトルオールを用いる電極の浸漬およびトルオールの吸収量を測定することによって定めることができる。このことから、電極の細孔度 $P$ は、吸収されたトルオールの容積対電極被膜の容積の比として算出される：

【0040】

【数1】

$$P = \frac{\text{吸収されたトルオールの容積}}{\text{電極被膜の容積}} \cdot 100 [\%]$$

【0041】電極被膜の容積は、電極の面積と、独立に走査電子顕微鏡を用いて測定された層厚とから判明する。

【0042】詳細には、完成したEMEユニットの電極の細孔度は、以下のようにして定められる：

1. 打ち抜かれたEME円板（直径25mm）を、100℃で10分間、乾燥させ、引き続き計量する（秤量）。

【0043】2. トルオールを有する容器中でのEME円板の積み重ね。

【0044】3. トルオールが沸騰する前の容器の真空化。

【0045】4. 容器の通気および電極の表面上でのトルオールの除去のための布を用いるEME円板の拭除。

【0046】5. トルオールで浸漬されたEME円板の計量（重量測定）。

【0047】6. 重量測定と秤量分との差としての細孔中に吸収されたトルオール量の決定。

【0048】7. トルオールの比重を考慮して上記の式による細孔度の算出。

【0049】本発明による多孔性の電極は、裂け目の多い表面を有している。従って、該電極の層厚は、走査電子顕微鏡写真からの平均値としてのみ測定することができる。高多孔性の層の場合、このことは、著しい不安定性に結び付けられている。前記の場合、測定誤差は、僅かな細孔度の層を用いる測定の標準化によって最小にすることができる。このためには、EMEユニットは、細孔形成剤なしに製造され、かつ米国特許第5211984号明細書によれば熱時にプレスされる。こうして製造された電極は、平坦な表面を有している。従って、該電極の厚さは、相対的に正確に定めることができる。

【0050】前記電極層の細孔度 $P_1$ は、上記の方法により測定され、この場合、 $m_{T1}$ は、トルオールに質量であり、 $m_{E1}$ は、電極被膜の質量である。高多孔性の電極被膜の細孔度 $P_2$ の測定のためには、該電極被膜は、同様にトルオールで浸漬され、かつ質量 $m_{T2}$ および $m_{E2}$ を測定される。しかしながら、層厚の測定は不要にされる。むしろ、この場合、細孔度 $P_2$ は、熱時にプレスされた電極の測定値を借りて計算される：

【0051】

【数2】

$$P_2 = \left( \frac{m_{T1} m_{E2} (1 - P_1)}{m_{T2} m_{E1} P_1} + 1 \right)^{-1} \cdot 100 [\%]$$

【0052】本発明による方法は、空気を用いる運転の場合に、従来に方法と比較して高い電池出力および触媒の改善された使用を可能にする有利なマクロ細孔度により、改善された物質運搬性質およびガス拡散電極のより少ない拡散抵抗を有する電極を生じる。この方法は、安価であり、かつ簡単に大工業的規模にされ、かつ別の膜材料、例えばスルホン化されたポリエーテルスルホンに上にも使用できる。

【0053】以下の実施例は、本発明による製造法を説明する。

【0054】

【実施例】図5は、本発明による電極層の略示的横断面図を示している。1は、ポリマー膜を示し、2は、電極層を示している。この電極は、イオン誘導性ポリマーおよび微粒状のPt/C-触媒粒子からなるが、しかし、図5中には、記載されていない。層の細孔は、溶剤の蒸発の際に形成される小さな細孔4および大きな細孔3から構成されている。大きな細孔は、細孔形成剤の分解もしくは溶解の際に生じる。

【0055】以下の実施例中、本発明によるEMEユニット（例1～3）および比較例としての米国特許第5211984号明細書に記載の2つのEMEユニットを製造した。全ての場合に、Pt 0.15mg/cm<sup>2</sup>の白金の面積濃度を意図した。

【0056】固体電解質として、Na<sup>+</sup>形でのNafion（登録商標）117からなる膜を使用した。電極のための被覆分散液中の陽子誘導性イオノマーを、それぞれ、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用いるイオン交換によって、ポリマー膜の上での被膜のより良好な付着を生じた熱可塑性の変性物に変えた。

【0057】被覆分散液中の触媒/イオノマーの質量比を、全ての実施例の場合に、2の値に調節した。細孔形成剤/イオノマーの質量比については、本発明による実施例の場合、1の値を選択した。

【0058】比較例 1

米国特許第5211984号明細書の記載からの試験データIにより、EMEユニットを、以下の用にして製造した：Pt/C-触媒（カーボンブラック上のPt 30重量%、Vulcan（登録商標）XC-72）3.1重量%、イソプロパノール90重量%および水10重量%中の5%のイオノマー31.4重量%、グリセリン37.7重量%、水25.2重量%およびテトラブチルアンモニウムヒドロキシド2.5重量%からなる懸濁液を製造し、かつPTFE担体の上に刷毛塗りした。前記の電極前駆物質を、150℃の温度で、乾燥させた。引き続

き、この電極前駆物質を、イオノマー膜（Nafion（登録商標）117）の上に両側で載置し、かつ190℃の温度並びに100バールの圧力でプレスした。熱プレス後に、PTFE担体を電極から取り出した。この電極は、膜の上に良好に付着していた。1Nの硫酸中でのイオノマーの反跳陽子化後に、電極の製造は終了した。

【0059】完成した電極は、5μmの厚さ、20%の全細孔度並びにPt 0.15mg/cm<sup>2</sup>の白金負荷を有していた。

【0060】空気運転および酸素運転の場合のこの種の膜燃料電池の電流電圧曲線は、図1～図3中に記載されている。

#### 【0061】比較例 2

比較例1の被覆分散液を、米国特許第5211984号明細書の記載からの試験データIにより、Nafion（登録商標）117の上に噴霧した。この噴霧工程を、要求された大きさの電極を得るために、型によって行った。前記の工程を、電極の短時間の乾き始めの後に、数回繰り返すことができる。150℃の温度で、第一の電極の完全な乾燥の約20分後に、対応電極を同じ指示により塗布した。反跳陽子化を、1Nの硫酸中で行った。前記の電池の電流電圧曲線は、空気運転および酸素運転について、図1～図3中に記載されている。こうして製造された電極の全細孔度は、35%、該電極の層厚は、10μmおよび該電極のPt濃度は、Pt 0.15mg/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0062】比較例 3

比較例1によるもう1つのEMEユニットを製造した。比較例1に対する奔放の場合、被覆分散液に、細孔形成剤としてのLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.5重量%を添加した。

【0063】完成電極は、約5μmの厚さ、40%の全細孔度並びにPt 0.15mg/cm<sup>2</sup>の白金負荷を有していた。前記EMEユニットの電流電圧曲線は、図4中に記載されている。

#### 【0064】比較例 4

触媒（カーボンブラック上のPt 20重量% Vulcan（登録商標）XC 72）、イオノマー溶液、グリセリンおよび水中のテトラブチルアンモニウムヒドロキシド（TBAOH）の20%の溶液からなる混合液を製造した。

【0065】スクリーン印刷に適する稠度を調節するために、ペーストを循環空気乾燥棚中で40～50℃で濃縮した。引き続きLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を添加し、かつ攪拌した。三軸圧延機を用いて、この混合物を分散させた。生じたペーストは、以下の組成を有していた：

触媒	7.76%
Nafion（ポリマー）	2.56%
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.6%
TBAOH	1%
グリセリン	63.85%

アルコール、水 22.32%

ペーストの粘度は、100/sの剪断の場合に1.86Pa・sであった。このペーストを、VA-スチールシーブ（VA-Stahl-Sieb）（メッシュ80、乳濁液濃度150μm、スクリーン刻み目面5cm×5cm）によって、Na<sup>+</sup>形で、Nafion 117膜の上に印刷し、かつ140℃で乾燥させた。前記の方法を、0.15mg/cm<sup>2</sup>の白金負荷が達成されるまでの間繰り返した。引き続き、膜の裏面を、同じ方法で製造した。

【0066】Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の再プロトン化および分解を、1Nの硫酸中で行った。完成電極は、31%の細孔度およびPt 0.15mg/cm<sup>2</sup>の白金負荷を有していた。

【0067】空気運転および酸素運転の場合のかかる膜燃料電池の電流電圧曲線は、図4中で曲線VB4として記載されている。

#### 【0068】例 1

本発明の方法による電極-膜ユニットの製造のために、Pt/C-触媒（Pt 30%）3.1重量%、イソプロパノール90重量%および水10重量%中の5%のイオノマー溶液30.9重量%、グリセリン37.2重量%および水24.8重量%、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド2.5重量%並びにLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.5重量%からなる被覆分散液を、比較例2中に記載された方法により、150℃に加熱されナトリウムイオンで負荷されたNafion（登録商標）膜の上に噴霧した。Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の反跳陽子化および分解を、1Nの硫酸中で行う。より高い電池電圧および減少された物質運搬抵抗並びに空気中での本質的に改善された触媒使用が認められる前記の電池の電流電圧曲線は、図1中に記載されている。こうして製造された電極の全細孔度は、65%である。白金濃度は、比較例の濃度と同じであった。平均層厚は、15～20μmであった。

#### 【0069】例 2

もう1つの電極-膜ユニットを、例1中に記載されたのと同様にして製造した。例1とは異なり、細孔形成剤として、硝酸アンモニウム1.5重量%を使用した。

【0070】細孔形成剤の分解を、電極の乾燥後に、5分間で180℃への膜の温度の上昇によって行った。引き続き反跳陽子化を、例1中と同様にして、1Nの硫酸中で行った。こうして製造された電極の全細孔度は、48%であった。層厚および白金濃度は、例1と同じであった。

#### 【0071】例 3

もう1つの電極-膜ユニットを、例1中に記載されたのと同様にして製造した。例1とは異なり、細孔形成剤として、炭酸アンモニウム1.5重量%を使用した。

【0072】炭酸アンモニウムは、乾燥過程の間に細孔を形成しながら分解した。反跳陽子化を、再度1Nの硫酸中で行った。前記電極の全細孔度は、42%であっ



た。層厚および白金濃度は、例1と同じであった。

#### 【0073】使用例

上記実施例中で製造された電極-膜ユニットの電流電圧曲線を、静電的にほぼ定常にした。このために、E MEユニットを、双方の面の上で、ガス分配器および集電器としてのグラファイト紙で被覆し、かつグラファイトセルブロック中に固定した。有効電極面積は、 $25\text{ cm}^2$ であった。

【0074】電池の温度を、測定の間、 $75^\circ\text{C}$ で一定に保持した。陽極側の水素流は、1バールの圧力で毎分300mlであり、かつ平衡蒸気圧に相応する水蒸気で $85^\circ\text{C}$ で湿潤させた。陰極側では、電池に、毎分300mlもしくは毎分150mlの容量流で乾燥空気または純粋な酸素を供給した。

【0075】図1～図4は、それぞれ、例1～3(B1、B2、B)の本発明による電極-膜ユニットの測定された電流-電圧曲線を、比較例1～4(VB1、VB2、VB3、VB4)の電極-膜ユニットの電流-電圧曲線と比較して示している。

【0076】本発明による電極-膜ユニットは、その高い細孔度により、空気運転の際の本質的に改善された出力データを示している。これは、被覆分散液中の細孔形成剤を使用しながら、熱プレス法(VB3)およびスクリーン印刷法(VB4)の場合に製造された双方の比較例3および4とも異なっている。

【0077】唯一、熱噴霧および細孔形成剤からの本発明による組合せは、空気運転の際の改善された出力デー

タの場合に40%を上回るこれまで得られなかった細孔度を生じた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例1および比較例2からの常法により製造された電極-膜ユニットの出力データと、例1による本発明による電極-膜ユニットの出力データとの比較を示す線図。

【図2】陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例1および比較例2からの常法により製造された電極-膜ユニットの出力データと、例2による本発明による電極-膜ユニットの出力データとの比較を示す線図。

【図3】陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例1および比較例2からの常法により製造された電極-膜ユニットの出力データと、例3による本発明による電極-膜ユニットの出力データとの比較を示す線図。

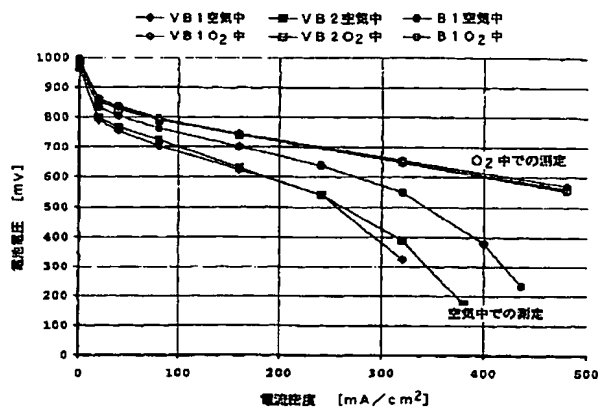
【図4】陰極ガスとしての空気もしくは酸素を用いる測定の場合の比較例3および比較例4からの常法により製造された電極-膜ユニットの出力データと、例1による本発明による電極-膜ユニットの出力データとの比較を示す線図。

【図5】電極層を通る略示的横断面図。

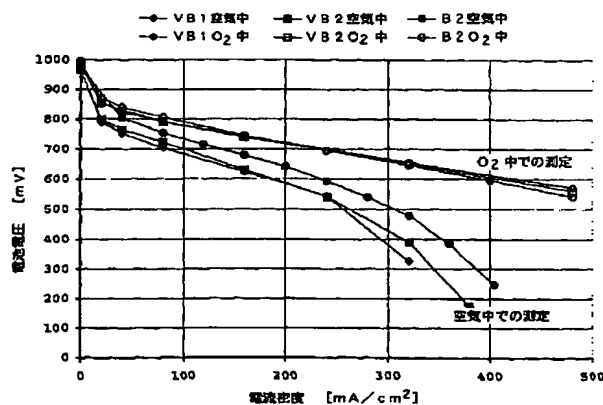
#### 【符号の説明】

- 1 ポリマー膜、 2 電極層、 3 大きな細孔、
- 4 小さな細孔

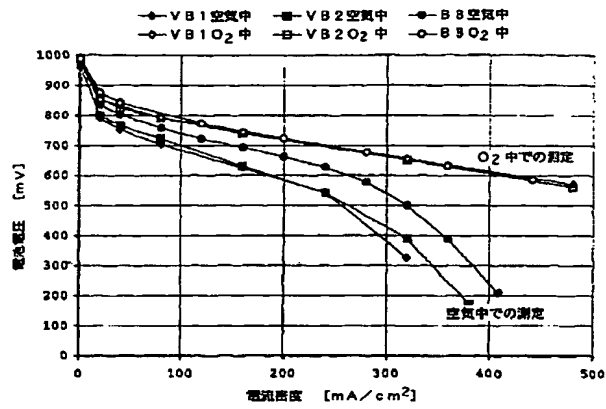
【図1】



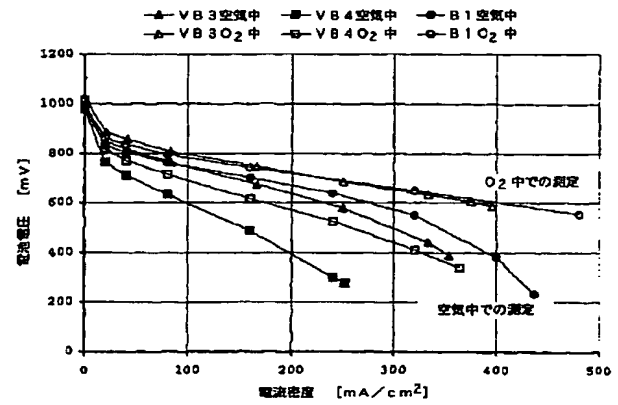
【図2】



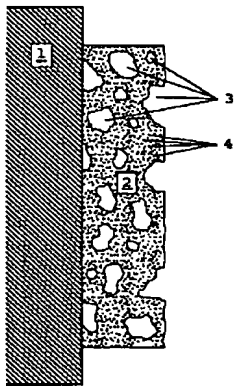
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ ツーバー  
 ドイツ連邦共和国 グロスオストハイム  
 ダンツィガー シュトラッセ 19